

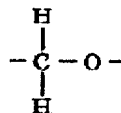
# POLYOXYMETHYLENE COPOLYMER, ITS PRODUCTION AND ANALYSIS THEREOF

**Patent number:** JP2001011143  
**Publication date:** 2001-01-16  
**Inventor:** MASUDA EIJI; OONISHI KATSUHIRA  
**Applicant:** POLYPLASTICS CO  
**Classification:**  
 - international: C08G2/18; C08G2/30; C08G2/36  
 - european:  
**Application number:** JP19990185457 19990630  
**Priority number(s):** JP19990185457 19990630

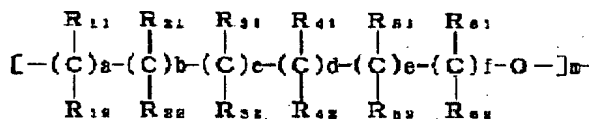
Report a data error here

## Abstract of JP2001011143

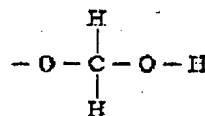
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject copolymer with high thermal stability, extremely slight in formaldehyde gas emission when subjected to molding operation by random copolymerization between a monomer having a specific oxymethylene unit and another monomer having a specific copolymerization component unit in specified proportions. **SOLUTION:** This copolymer is such one as to be composed of the total of 100 mol% of (A) 99.9-80 mol% of oxymethylene unit of formula I and (B) 0.1-20 mol% of a copolymerization component unit of formula II [Rij ((i) is 1-6; (j) is 1 or 2) is H, a 1-8C alkyl, a 7-20C phenyl-substituted alkyl, or the like; (a) to (f) are each 0 or 1, at least two of them being each 1; (m) is 1-3, and when (m) is >=2, from the 2nd member among (a) to (f), at least one of them being 1], has 5,000-400,000 weight-average molecular weight and <=4 mmol/kg content of hemiformal terminal group of formula III.



I



II



III

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-11143

(P2001-11143A)

(43)公開日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 2/18		C 0 8 G 2/18	4 J 0 3 2
2/30		2/30	
2/36		2/36	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-185457

(22)出願日 平成11年6月30日(1999. 6. 30)

(71)出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72)発明者 増田 栄次

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(72)発明者 大西 克平

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(74)代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

Fターム(参考) 4J032 AA02 AA05 AA33 AA34 AA36

AB06 AB31 AB35 AC16 AD51

AE02 AE13 AF08

(54)【発明の名称】 ポリオキシメチレン共重合体、その製造方法及び分析方法

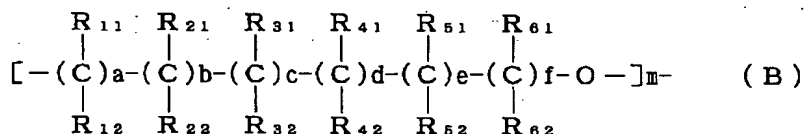
(57)【要約】

【課題】 ポリオキシメチレン(POM)共重合体の製造に関する経済性と製品品質のバランスのとれたPOM共重合体を提供すること。

【解決手段】 オキシメチレン単位99.9~80mol%と、共重合成成分単位0.1~20mol%(両者の合計は100mol%である。)とからなり、重量平均分子量が5,000~400,000であり、-OCH<sub>2</sub>OHで表されるヘミホルマル末端基の含有率が4mmol/kg以下であるPOM共重合体、及び前記POM共重合体とアルキルシリル化剤とを反応させ、POM共重合体中のヘミホルマル末端基及び共重合成成分単位に基づくヒドロキシアルコキシ末端基に導入されたアルキルシリル基をNMRにより定量するPOM共重合体の末端ヘミホルマル基および末端ヒドロキシアルコキシ基の定量方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式(A)で表されるオキシメチレン単位99.9～80mol%と、式(B)で表される共重合成分単位0.1～20mol% (両者の合計は100mol%である。)とからなり、重量平均分子量が



(但し、上記式中 $\text{R}_{ij}$  ( $i=1\sim6$ 、 $j=1\sim2$ のそれぞれ整数)は、水素、炭素数1～8のアルキル基ないしアルコキシ基、又は炭素数7～20のフェニル置換アルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ および $f$ は0あるいは1であるが、これらのうちの少なくとも2つは1である。 $m$ は1～3の整数であり、 $m$ が2以上の場合は、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ および $f$ のグループはグループ毎に互いに異なってもよく、第2グループ以後においてはこれらのうちの少なくとも一つは1である。)



【請求項2】 共重合成分単位がオキシエチレン、オキシプロチレン、オキシジエチレン、又はそれらの組み合わせである請求項1に記載のポリオキシメチレン共重合体。

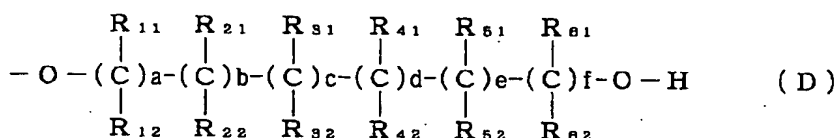
【請求項3】 末端基がヘミホルマル基(C)、並び

5,000～400,000であり、式(C)で表されるヘミホルマル末端基の含有率が4mmol/kg以下であるポリオキシメチレン共重合体。

【化1】

に下記の式(D)、(E)、(F)で表されるものからなる請求項1～2のいずれかに記載のポリオキシメチレン共重合体。

【化2】



(但し、 $R_{ij}$  ( $i=1\sim6$ 、 $j=1\sim2$ のそれぞれ整数)は、水素、炭素数1～8のアルキル基ないしアルコキシ基、又は炭素数7～20のフェニル置換アルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ および $f$ は0あるいは1であるが、これらのうちの少なくとも2つは1である。)



(但し、 $R$ は炭素数1～8のアルキル基又は炭素数7～20のフェニル置換アルキル基である。)



【請求項4】 請求項1に構造が示された共重合成成分単位を有するポリオキシメチレン共重合体とアルキルシリル化剤とを反応させ、ポリオキシメチレン共重合体中のヘミホルマル末端基(C)及び請求項3に示されたヒドロキシアルコキシ末端基(D)に導入されたアルキルシリル基を、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールを溶媒として<sup>1</sup>H-NMRにより定量することを特徴とする、ポリオキシメチレン共重合体の末端ヘミホルマル基(C)および末端ヒドロキシアルコキシ基(D)の定量方法。

【請求項5】 請求項1に示された式(A)で表されるオキシメチレン単位及び/又は式(B)で表される共重合成成分単位中のメチレン基の量と導入されたアルキルシリル基のアルキル基の量を比較して、定量を行うことを特徴とする請求項4に記載の定量方法。

【請求項6】 アルキルシリル化剤にトリメチルクロロシラン、トリメチルシリルイミダゾール、N,O-(ビストリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N,O-(ビストリメチルシリル)アセトアミド、ヘキサメチルジシラザン、*t*-ブチルジメチルクロロシラン、又はN-メチル-N-(*t*-ブチルジメチルシリル)トリフルオロアセトアミドを使用して、アルキルシリル化反応をヘキサフルオロイソプロピルアルコール中、0～55℃で行なうことを特徴とする請求項4に記載の定量方法。

【請求項7】 請求項1に示された式(A)で表されるオキシメチレン単位を有するモノマー(A')をオキシメチレン単位換算で99.9～80mol%と、式(B)で表される共重合成成分単位を有するモノマー

(B')を共重合成成分単位換算で0.1～20mol%(両者の合計は100mol%である。)とをランダム共重合させる際に、重量平均分子量が5,000～40,000となり且つ請求項4～6のいずれかに示された定量方法を使用して、式(C)で表されるヘミホルマル末端基の含有率が4mmol/kg以下となるように、共重合工程後の触媒失活化工程、触媒失活化工程後の乾燥工程、乾燥工程後の不安定末端分解除去工程、不安定末端分解除去工程後の安定剤配合工程、又はこれらの工程の組み合わせを行うことを特徴とするポリオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項8】 不安定末端分解除去が熱分解又は加水分解であることを特徴とする請求項7に記載のポリオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項9】 共重合成成分が、エチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,4-ブタンジオールホルマル、ジエチレングリコールホルマル、又はこれらの混合物である請求項7～8のいずれかに記載のポリオキシメチレン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱安定性に優れたポリオキシメチレン共重合体、その末端基の定量方法、及びポリオキシメチレン共重合体の製造方法に関する。詳しくは、熱的に不安定であるヘミホルマル末端基の含有率が、4mmol/kg以下であり、成形時におけるホルムアルデヒドガス発生が極めて少ないポリオキシメチレン共重合体、その末端基をアルキルシリル化後<sup>1</sup>H-

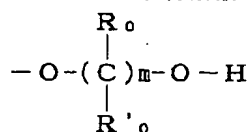
NMRにより分析するヘミホルマール基定量方法、及び該定量方法を使用した安定なポリオキシメチレン共重合体の経済的な製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】ポリオキシメチレンランダム共重合体（以下、ポリオキシメチレン共重合体、または単に共重合体と略す。）は、機械的物性、耐熱性、耐薬品性、電気特性、摺動性等に優れ、且つ成形性にも優れていることから、エンジニアリングプラスチックとして機械部品、自動車部品、電気・電子機器部品等の広範囲の用途に用いられている。しかし、成形時のわずかなホルムアルデヒド臭の発生やホルムアルデヒド重合物の金型内付着（モールドデポジット）による成形品の外観劣化等の問題は未だ完全には解決されていなかった。周知のとおり、ポリオキシメチレン重合体は、重合時にヘミホルマール基（ヒドロキシ末端と慣用的に言う場合もある。）等の熱的、化学的に不安定な末端基を生成する。したがって、ポリオキシメチレン単独重合体ではこの不安定末端基をエステル化処理等により保護することによって、また、ポリオキシメチレン共重合体では熱分解や加水分解により除去することによって製品にされている。

【0003】ポリオキシメチレン共重合体からホルムアルデヒドが発生する原因としては、樹脂中への微量ホルムアルデヒドの残存や、使用時におけるポリマー鎖の分解を考えることができる。そこで、モノマー製造工程（特公平1-10513号公報）、重合工程（特公昭63-101410号公報）、触媒失活工程（特開平9-59332、特開平10-01756号公報）、不安定末端分解除去工程（WO95/25761号公報）等のプロセス改善に関する様々な技術が検討されている。しかしながら、これら改善技術は安定な化学構造を把握すること（ミクロ的な評価）によりもたらされた技術ではなく、下記のような経験的な知見（マクロ的な評価）に基づくものであり、製品品質の適切な目安が不充分であり、過剰な品質改善が行われ、設備的、コスト的にも不経済なものが多く、長年この解決が待たれており、種々の検討がなされてきた。

【0004】例えば、これまで用いられてきたマクロ的な評価手段の例として、共重合体を高温、減圧下に処理した時の残存重量から安定性を見積もる方法（特開平3-212418号公報）、共重合体をアルカリ性分解液



(G)

（ $\text{R}_o$ 、 $\text{R}'_o$ は同一又は異なって水素、アルキル基、フェニル基より選ばれる。 $m=2\sim6$ 。）

【0007】しかしながら、例えば“MODERN POLYACETAL

で加水分解して分解物量を定量する方法（特開平10-237145号公報）などが挙げられるが、詳細に検討すると品質との相関がうまく対応がとれないことがあった。何故なら、このようなポリマーを分解する方法ではホルミルオキシ末端基（ホルメート末端基、又はホルミル末端基と慣用的に言う場合もある。）の分解やポリマー鎖自体の切断等が生じるためである。また、通常の成形条件では、不安定末端を有する連鎖の全長が分解されるとは考えられず、各種の不安定末端基の数さえ十分に少なくれば、ホルムアルデヒド発生を実質的に十分に少なくできることを我々は見出し、上記マクロ的な評価法と実品質との相関不明瞭に比べて、むしろ相関性が高いのではないかと気付いた。

【0005】そこで、上述したような分解可能最大量ではなく、各種の不安定末端数を分析する方法、つまりミクロ的な評価手段を検討した。ポリオキシメチレン共重合体の末端基の種類及び含有率を直接調べる分析例として、例えばJ. Appl. Polym. Sci., vol. 38, 87 (1989)には、共重合体をN,N-ジメチルホルムアミド中で無水酢酸と反応させて末端ヒドロキシ基をアセチル化し、o-ジクロロベンゼン溶媒中、高温で、プロトン核磁気共鳴吸収スペクトル（ $^1\text{H}$ -NMR（単にNMRと略す。））により定量する方法が報告されている。また、高分子学会予稿集、vol. 41, 4211 (1992)および特開平6-34583号公報には同じくアセチル化後、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール溶液にしてNMRによりアセチル化された末端ヒドロキシ基及び末端メトキシ基を定量する方法が報告されている。しかしながら、以上の例ではヘミホルマール基の存在及びその定量の可能性については全く考慮されておらず、それぞれ単にヒドロキシ基及びメトキシ基の定量が行われているに過ぎなかった。一方、特公平6-86509号公報によると、下記のようにヒドロキシアルコキシ基をアセチル化後、赤外線吸収スペクトル（IR）によりヒドロキシアルコキシ基を定量する例が記されており、下記構造の炭素数2～6のヒドロキシアルコキシ基の比率がオキシメチレン単位100mol当り $2.0\times 10^{-2}\text{mol}$ 以下である品質の改良されたポリオキシメチレン共重合体が記載されている。

#### 【0006】

【化3】

993)の65頁に記されている通り、定説では上記構造の炭素数2～6のヒドロキシアлкоキシ末端は化学的に安定であると考えられている。実際、我々の検討でも品質と上記関係は無関係だと判断された。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、ポリオキシメチレン共重合体中のヘミホルマル基量と、成形時におけるホルムアルデヒド発生量や金型へのパラホルムアルデヒドの付着量のような製品品質との関係を明らかにし、製造に関する経済性と製品品質のバランスのとれたポリオキシメチレン共重合体を見出す。

#### 【0009】

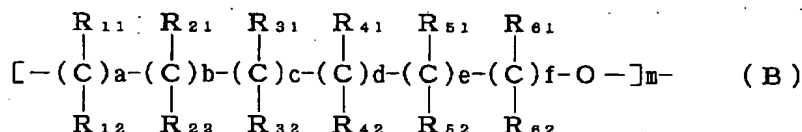
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく、不安定末端基の種類と含有率について検討し、特にヘミホルマル基の含有率が品質と密接な関係にあることに気付いた。そして、末端ヘミホルマル基の含有率の定量方法に関して鋭意検討を加え、新たにアルキルシリル基で化学修飾後、NMRによる定量法について検討したところ、ヒドロキシアлкоキシ基およびヘミホルマル基に由来するアルキルシリル基の吸収曲線がそれぞれ独立して観察されることを見出し、ポリオキシメチレン共重合体中のヘミホルマル量を初めて高感度で定量することに成功した。さらに、ヘミホルマル

基量が少ないほどホルムアルデヒド発生が低減されると考え、重合、触媒失活化処理、不安定末端分解除去等の技術の最良な組み合わせによりヘミホルマル基量が限りなく小さくできることも確認されたが、製造コストが飛躍的に増加することとなり、生産に結びつけることは困難であった。本発明者は、ヘミホルマル末端基量と成形時のホルムアルデヒドガス発生量との相関を検討したところ、驚くべきことに共重合体中のヘミホルマル基の比率が4mmol/kg以下であれば、ヒドロキシアлкоキシ基量には無関係にホルムアルデヒドガスの発生が極めて少なくなることを見出し、本発明の完成に至った。

【0010】すなわち本発明の第1は、下記の式(A)で表されるオキシメチレン単位99.9～80mol%と、式(B)で表される共重合成成分単位0.1～20mol%(両者の合計は100mol%である。)とからなり、重量平均分子量が5,000～400,000であり、式(C)で表されるヘミホルマル末端基の含有率が4mmol/kg以下であるポリオキシメチレン共重合体を提供する。

#### 【0011】

##### 【化4】



(但し、上記式中 $\text{R}_{ij}$  ( $i=1\sim6$ 、 $j=1\sim2$ のそれぞれ整数)は、水素、炭素数1～8のアルキル基ないしアルコキシ基、又は炭素数7～20のフェニル置換アルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ および $f$ は0あるいは1であるが、これらのうちの少なくとも2つは1である。 $m$ は1～3の整数であり、 $m$ が2以上の場合は、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ および $f$ のグループはグループ毎に互いに異なってもよく、第2グループ以後においてはこれらの中の少なくとも一つは1である。)



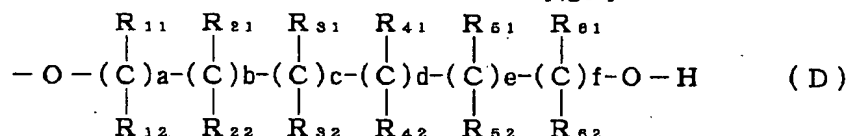
【0012】本発明の第2は、共重合成成分単位がオキシエチレン、オキシブチレン、オキシジエチレン、又はそれらの組み合わせである本発明の第1に記載のポリオキ

シメチレン共重合体を提供する。本発明の第3は、末端基がヘミホルマル基(C)、並びに下記の式(D)、(E)、(F)で表されるものからなる本発明の第1～

2のいずれかに記載のポリオキシメチレン共重合体を提供する。

【0013】

【化5】



(但し、 $R_{ij}$  ( $i=1\sim6$ 、 $j=1\sim2$ のそれぞれ整数)は、水素、炭素数1～8のアルキル基ないしアルコキシ基、又は炭素数7～20のフェニル置換アルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ および $f$ は0あるいは1であるが、これらのうちの少なくとも2つは1である。)



(但し、 $R$ は炭素数1～8のアルキル基又は炭素数7～20のフェニル置換アルキル基である。)



【0014】本発明の第4は、本発明の第1に構造が示された共重合成分単位を有するポリオキシメチレン共重合体とアルキルシリル化剤とを反応させ、ポリオキシメチレン共重合体中のヘミホルマル末端基(C)及び本発明の第3に構造が示されたヒドロキシャルコキシ末端基(D)に導入されたアルキルシリル基を、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールを溶媒として $^1H$ -NMRにより定量することを特徴とする、ポリオキシメチレン共重合体の末端ヘミホルマル基(C)および末端ヒドロキシャルコキシ基(D)の定量方法を提供する。本発明の第5は、本発明の第1に示された式(A)で表されるオキシメチレン単位及び/又は式(B)で表される共重合成分単位中のメチレン基の量と導入されたアルキルシリル基のアルキル基の量を比較して、定量を行うことを特徴とする本発明の第4に記載の定量方法を提供する。本発明の第6は、アルキルシリル化剤にトリメチルクロロシラン、トリメチルシリルイミダゾール、 $N,O$ -(ビストリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、 $N,O$ -(ビストリメチルシリル)アセトアミド、ヘキサメチルジシラザン、 $\alpha$ -ブチルジメチルクロロシラン、又は $N$ -メチル- $N$ -( $\alpha$ -ブチルジメチルシリル)トリフルオロアセトアミドを使用して、アルキルシリル化反応をヘキサフルオロイソプロピルアルコール中、0～55℃で行なうことを特徴とする本発明の第4に記載の定量方法を提供する。本発明の第7は、本発明の第1に示された式(A)で表されるオキシメチレン単位を有するモノマー

(A')をオキシメチレン単位換算で99.9～80m.o.1%と、式(B)で表される共重合成分単位を有するモノマー(B')を共重合成分単位換算で0.1～20m.o.1%(両者の合計は100m.o.1%である。)とをランダム共重合させる際に、重量平均分子量が5,000～400,000となり且つ本発明の第4～6のいずれかに示された定量方法を使用して、式(C)で表されるヘミホルマル末端基の含有率が4mm.o.1/kg以下となるように、共重合工程後の触媒失活化工程、触媒失活化工程後の乾燥工程、乾燥工程後の不安定末端分解除去工程、不安定末端分解除去工程後の安定剤配合工程、又はこれらの工程の組み合わせを行うことを特徴とするポリオキシメチレン共重合体の製造方法を提供する。本発明の第8は、不安定末端分解除去が熱分解又は加水分解であることを特徴とする本発明の第7に記載のポリオキシメチレン共重合体の製造方法を提供する。本発明の第9は、共重合成分が、エチレンオキシド、1,3-ジオキサラン、1,4-ブタンジオールホルマル、ジエチレングリコールホルマル、又はこれらの混合物である本発明の第7～8のいずれかに記載のポリオキシメチレン共重合体の製造方法を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のポリオキシメチレン共重合体は、以下のようにして製造することができる。例えば、トリオキサンのような環状アセタールあるいはホルムアルデヒドを

主モノマーとし、少なくとも一つの炭素原子隣接構造を含む環状アセタール又は環状エーテルをコモノマーとして、更に目的に応じて重合度を調節するための連鎖移動剤を添加して、カチオン活性触媒を用いて共重合することにより粗ポリオキシメチレン共重合体が得られる。上記コモノマーは、少なくとも一組の連結炭素原子と酸素原子を有する環状化合物であり、このような環状アセタールとしては、1, 3-ジオキサラン、1, 3-ジオキサソ、1, 4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール等が挙げられる。また、環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシド等が、挙げられる。中でも好ましいコモノマーは、1, 3-ジオキサラン、1, 3-ジオキサソ、1, 4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール等の環状ホルマール；エチレンオキシドのような環状エーテルである。これらのコモノマーは少なくとも1種、又は目的に応じて2種以上を併用してもよい。また、コモノマーの使用量は、例えば主モノマーとしてトリオキサソを用いる場合には、トリオキサソに対して0.3～43mol%、好ましくは0.6～35mol%、さらに好ましくは1.5～25mol%である。コモノマーの量が多い程、生成共重合体の熱安定性には有利であるが、上記範囲より過大になると生成共重合体が軟質となり融点の低下を生じて好ましくない。また、コモノマーの部分的成分として多官能の環状エポキシド、例えば、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、または多官能の環状アセタールのようなものを併用してもよい。

【0016】かかるモノマー及びコモノマーの共重合によりポリオキシメチレン共重合体を製造するにあたっては一般的なカチオン重合触媒や開始剤が使用される。このようなカチオン重合触媒としては、ルイス酸、具体的にはホウ素、スズ、チタン、リン、ヒ素、アンチモン等のハロゲン化物、例えば三弗化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五塩化リン、五弗化リン、五弗化ヒ素、五弗化アンチモン、及びその錯化合物又は塩等が挙げられ；カチオン重合開始剤としてはプロトン酸、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸、およびそれらのエステル類、特にパークロル酸と低級脂肪族アルコールとのエステル（例えば、過塩素酸モノブチル）、無水物類、特にパークロル酸と低級脂肪族カルボン酸との混合無水物（例えば、過塩素酸アセチル）等；イソポリ酸、ヘテロポリ酸（例えば、リンモリブデン酸）、トリエチルオキシニウムヘキサフルオロホスファート、トリフェニルメチルヘキサフルオロアルセナート、アセチルヘキサフルオロボラート等が挙げられる。これらは、2種以上を混合して使用することができる。以上の中でも、三弗化ホウ素、又は三弗化ホウ素と有機化合物（例えばエーテル類）との配位化合物は最も一般的に使用される。触媒の使用量は原料モノマーの合計に対して $7 \times$

$10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ 、好ましくは $7 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ であり、より好ましくは $1.5 \times 10^{-4} \sim 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ である。使用する触媒量が上記範囲より多すぎると重合中の過剰な発熱により共重合体の分子量が低下したり、また、重合工程に後続する触媒の失活が困難となる。触媒の使用量が上記範囲より少なすぎると重合反応の進行が困難となり、モノマーの転化率が不十分になる。また、ヘテロポリ酸、イソポリ酸等の重合開始剤は活性が高く、使用量が少量で済むために失活が容易である。これらの使用量は原料モノマーに対して $2 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$ 、好ましくは $4 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$ である。さらにまた、プロトン酸であるトリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸等の重合開始剤も活性が高い重合開始剤であり、これらの使用量は原料モノマーに対して、 $3 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$ であり、好ましくは $7 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$ である。但し、三フッ化ホウ素のようなルイス酸触媒を用いる場合、水は助触媒として作用するので、触媒量の低減のため、予め少量の水10～300ppm程度を含有する環状アセタール類を触媒、開始剤と接触させ、主モノマーであるトリオキサソの非存在下で0.5～300秒連続混合し、更にその混合物をトリオキサソに添加し、触媒及び開始剤の分散性向上と活性種生成を経てカチオン重合することも可能である。

【0017】モノマー、コモノマー等の原料は吸水性が高いため、通常不純物として極微量の水が含まれる。水は重合時に連鎖移動剤として作用し、ヘミホルマール末端基を生成する原因となる。したがって、高品質の粗ポリオキシメチレン共重合体（重合工程で得られた物を言う。）を得るためには、モノマー、コモノマー及び分子量調節剤混合物中の水分量が少ないほどよく、20ppm以下、好ましくは10ppm以下である。但し、三フッ化ホウ素のようなルイス酸触媒を用いる場合、混合物中の水分量を1ppm以上残存していることも好ましい。また、実際の製造プロセスにおいてはモノマー製造工程、回収工程等で副生する蟻酸がモノマー中に微量混入することがあるが、これも連鎖移動剤として作用し、ヘミホルマール基生成要因となる。したがって、この量も少ない方が好ましく、原料混合物中50ppm以下、より好ましくは30ppm以下である。

【0018】共重合工程において、粗ポリオキシメチレン共重合体の分子量調節のために、必要ならば適当な連鎖移動剤、例えばメチラール、ブチラール、ジオキシメチレンジメチルエーテルの如きオキシメチレン化合物等を適量添加して重合させることもできる。機械的特性を兼ね備えるためには、ポリオキシメチレン共重合体の重量平均分子量が5,000～400,000、好ましくは10,000～200,000である。

【0019】共重合反応は、例えばヒンダードフェノー



ル系化合物のような酸化防止剤の存在下に行うことも可能である。これにより、共重合工程における生成ポリオキシメチレン共重合体の酸化分解、又はこれに続く触媒失活工程における高温下でのポリオキシメチレン共重合体の酸化分解等を抑制し、高品質を保持したポリオキシメチレン共重合体を不安定末端分解除去工程に供し、有効に処理することができる。

【0020】粗ポリオキシメチレン共重合体の製造は、従来公知の設備と方法で行うことができる。即ち、バッチ式、連続式、何れも可能であり、又、固相塊状重合、溶液重合、溶融塊状重合等何れにて行ってもよい。好ましくは、液体モノマーを用い、重合の進行と共に固体粉末状のポリマーを得る連続式塊状方法が工業的には一般的であり、必要に応じて不活性液体媒体を共存させることもできる。重合装置としては、コニーダー、二軸スクリュウ式連続押出混合機、二軸バドルタイプ連続混合機等が使用可能である。

【0021】一般に共重合工程終了後の粗ポリオキシメチレン共重合体中（粗共重合体と略す。）には重合触媒が活性な状態で存在しているため、容易に共重合体の解重合を引き起こしたり、不安定末端部分の増加を引き起こす。従って、共重合工程終了後、粗共重合体は、有機又は無機の塩基性化合物、例えばアルキルアミン類、アルコキシアミン類、ヒンダードアミン類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物等で触媒の中和等による失活化処理が行われる。この時、粗共重合体は不溶性多孔質体であるので、触媒の失活化は不均一な状態で進行する。したがって、触媒処理の効率化の観点から、粗共重合体を微粉碎して失活化処理することが好ましく、特に粒径1.0mmを超える成分が50重量%以下であることが好ましい。また、粉碎処理を行うにあたり、使用する粉碎機は特に限定されないが、粉碎装置の選択やその操作条件の調節により表面細孔の摩滅、閉塞をほとんど無くすることはさらに好ましく、例えばスクリーンメッシュを付したピンミル等を用いることも良い方法である。

【0022】触媒失活化処理されたポリオキシメチレン共重合体は、必要に応じて、洗浄、乾燥等の後、不安定末端分解除去工程に供給されて、ヘミホルマル末端等を分解除去するために、例えば上記の如き塩基性化合物、及び所望により併用される水、アルコール等の存在下で加熱することにより、不安定末端部分の分解、除去が行われる。通常は脱気設備を付した一軸もしくは二軸の溶融混練押出機を用い、重合物の融点 $\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $190\sim 230^{\circ}\text{C}$ で溶融均一化され、不安定末端の処理が行われる。

【0023】不安定末端部分が処理されたポリオキシメチレン共重合体に対し、次に耐熱安定性、長期安定性等を付与するために、各種の安定剤を配合し、更に所望により、目的に応じた特性を付与するため各種添加剤、補

強剤等を配合し、溶融混練して、実用に供し得る安定化ポリオキシメチレン共重合体が得られる。配合される安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、窒素含有化合物、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等、又はこれらの混合物が挙げられる。更に、本発明を阻害しない限り、必要に応じて、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤、或いは、有機高分子材料、無機または有機の繊維状、粉体状もしくは板状の充填剤等を1種または2種以上添加することができる。

【0024】本発明において、ポリオキシメチレン共重合体中の末端ヘミホルマル基は次のようにして定量される。初めに、ポリオキシメチレン共重合体をヘキサフルオロイソプロピルアルコール中に濃度2 $\sim$ 5重量%になるように溶解し、これとアルキルシリル化剤とをポリオキシメチレン共重合体に対して、10 $\sim$ 50重量倍混合して、0 $\sim$ 55 $^{\circ}\text{C}$ 、3 $\sim$ 120分間反応を行い、ヘミホルマル基のような不安定末端基や炭素数2以上のヒドロキシアルコキシ基と反応させて、末端にアルキルシリル基を導入する。反応混合物は乾燥により溶媒および未反応物を除去した上で重水素化ヘキサフルオロイソプロピルアルコール中に溶解して、NMR測定用のサンプル管に充填し、必要であればテトラメチルシラン（TMSと略す。）のような内部標準物質を加えて、測定に供する。アルキルシリル化剤としては、トリメチルクロロシラン、トリメチルシリルイミダゾール、N,O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、N,O-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ヘキサメチルジシラザン、 $\alpha$ -ブチルジメチルクロロシラン、N-メチル-N- $\alpha$ -ブチルジメチルシリル）トリフルオロアセトアミド等のアルキルシリル化剤が挙げられる。また、アルキルシリル化の際に、反応促進剤として、トリエチルアミン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン、イミダゾール等の一般的にこの反応で使用される有機塩基類を共存させてもよい。特に副生物として酸を生成するアルキルシランハライド等の反応剤の場合には塩基性物質の使用はより好ましい。アルキルシリル化の反応温度は、55 $^{\circ}\text{C}$ より高温であると、溶媒であるヘキサフルオロイソプロピルアルコールの沸点に近く操作が困難となり、また、溶媒との反応でアルキルシリル化剤が消費され末端基を定量的にアルキルシリル化できない。一方、0 $^{\circ}\text{C}$ より低すぎると定量的に反応を進めるのに長時間を要し、实际的ではない。

【0025】NMRスペクトルの測定は、好ましくは200MHz以上の分解能を有する装置を使用して、室温で、必要に応じて精度を上げるために積算して行われる。図1は、主モノマーにトリオキサンを使用し、モノマーに1,3-ジオキサランを使用して得られた共重合体（後述する実施例4）のトリメチルシリル化物のN

MRスペクトルである。図1では、ヘミホルマル基に導入されたトリメチルシリル基のシグナルとヒドロキシエトキシ基に導入されたトリメチルシリル基のシグナルの部分のみを示す。以下、横軸はTMS基準の化学シフトである。図2は、トリオキサンと1,4-ブタンジオールホルマルの共重合体（後述する実施例6）のトリメチルシリル化物のNMRスペクトルである。図2では、ヘミホルマル基に導入されたトリメチルシリル基のシグナルとヒドロキシブトキシ基に導入されたトリメチルシリル基のシグナルのみを示す。図1及び図2から判るように、共重合体の末端ヘミホルマルに反応したトリメチルシリル基の吸収は0.23ppm付近に現れ、末端ヒドロキシアシルコキシ基（実施例4ではヒドロキシエトキシ基、実施例6ではヒドロキシブトキシ基である。）に反応したトリメチルシリル基の吸収は0.20ppm付近に現れる。上記のようにして同定された末端基の定量は、ポリオキシメチレン共重合体のオキシメチレン単位（A）及び／又は共重成分単位（B）のメチレンプロトンのシグナル面積とトリメチルシリル基のメチルプロトンのシグナル面積との比率から求められる。上記定量方法において、シグナル面積の代りに、必要であれば適当な補正を行って、シグナルの高さを使用することができるし、共重合体のアルキルシリル化物に対して外部標準物質を所定重量比で添加して、外部標準物質の示すプロトンのシグナル面積とアルキルシリル基のプロトンのシグナル面積との比率と添加した所定重量比とから求めることもできる。

【0026】上記定量方法により各種ポリオキシメチレン共重合体のホルムアルデヒド発生に関する品質を詳細に検討したところ、実施例で後述するようにヘミホルマル基量が4mmol/kg以下であれば、炭素数が2以上であるヒドロキシアシルコキシ基量には無関係に良好な品質の共重合体を得られることが確認された。

【0027】このようなポリオキシメチレン共重合体を得るためには特にモノマー中の不純物（特に水分、蟻酸。）の低減および重合後の触媒失効効率の向上、不安定末端除去などの要素が、密接に関係し、これらの要素の最適化により共重合体中のヘミホルマル基を不検出レベルにすることができる。図3は、このようにして得られた共重合体中のヘミホルマル基の含有率（単に量という。）と200℃加熱溶融時のホルムアルデヒド発生量（単にガス発生量という。）の関係を示す。横軸はヘミホルマル基量（ $\times 10 \text{ mmol/kg}$ —ポリマー）、縦軸は溶融時ガス発生量（ppm）を表す。この結果から、極限までヘミホルマル基量を低減する必要はなく、ヘミホルマル基量が4mmol/kg以下、通常3mmol/kg以下、通常1mmol/kg以上であっても、成形時における共重合体からのホルムアルデヒド発生量は実用上十分に低減されることがわかった。従って、ポリオキシメチレン共重合体を、目安を持

たずに過剰品質で製造する状態が改善され、必要な品質の製品を、原料工程、共重合工程、触媒失効工程、不安定末端分解除去工程、未反応原料回収工程など製造工程の全体を最適に管理して製造することができるようになった。

【0028】本発明で得られるポリオキシメチレン共重合体は、末端基が前述のようにヘミホルマル基（C）、ヒドロキシアシルコキシ基（D）、アルコキシ基（E）、及びホルミルオキシ基（F）で表されるものからなる。なお、これらの基はいずれも炭素に結合している。ヘミホルマル基（C）の量は上記のように4mmol/kg以下である。炭素数2～6のヒドロキシアシルコキシ基（D）の量は、特に限定されないが、例えば1～50mmol/kgである。炭素数1～8のアルキル基又は炭素数7～20のフェニル置換アルキル基であるアルコキシ基（E）の量は、特に限定されないが、機械的特性上必要な分子量から、0～400mmol/kgである。ここで、アルコキシ基（E）は重合時の連鎖移動反応により生じる。アルコキシ基（E）は、例えばメトキシでは3.5ppm（TMS基準）付近に現れ、アルキルシリル基やメチレン基との比率として定量される。ホルミルオキシ基（F）の量は、0～30mmol/kg、好ましくは0～15mmol/kgである。ホルミルオキシ基（F）は8.0ppm（TMS基準）付近に現れ、アルキルシリル基やメチレン基との比率として定量される。末端基は、実質的に上記のもので殆ど全てである。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中の各測定項目の評価法は以下の通りである。

（1）粉碎後粒径：粉碎機から排出された粗共重合体を金属製篩で1mm以下、1～2mm、2mm以上の粒径に分割し、それら3区画の重量比を求めた。

（2）末端基分析法：ポリオキシメチレン共重合体をヘキサフルオロイソプロピルアルコール中に溶解し、N,O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミドとピリジンを添加して反応させた後、風乾し、続いて40℃で減圧乾燥させることにより残留した溶媒および未反応物を除去した。得られた反応物を重水素化ヘキサフルオロイソプロピルアルコールを溶媒として濃度5重量％に溶解して、溶液をNMR用サンプル管に充填し、室温で、NMRスペクトルを測定した。

NMR装置：ブルカー社製AC400P型

測定条件：パルスフリップアングル30°、積算繰り返し時間10sec、積算回数128回

（3）溶融時ガス発生：共重合体1gを入れたU字型試験管をオイルバスに入れて200℃に加熱し、ここに窒素を通じて発生したガスを5分間水中に吹き込んだ。その後、水中に捕集されたホルムアルデヒドの量をアセチ

ルアセトン法で定量した。捕集されたホルムアルデヒド重量を共重合体の重量で割ったものをppm単位で表し、ガス発生量とした。

(4) 成形性(金型付着物の量): 共重合体を用いて、下記条件で特定の形状の成形品を24時間連続成形し、金型付着物の量を評価した。即ち、連続成形を行った時の金型の汚れを目視観察にて $5 < 4 < 3 < 2 < 1$ の5段階で評価した。5は付着量がごく僅かな状態であり、1は全面に付着物が見られる状態である。

(成形条件)

射出成形機: 東芝IS30EPN(東芝機械(株)製)

シリンダー温度: 210℃

射出圧力: 750kg/cm<sup>2</sup>

射出時間: 4sec

冷却時間: 3sec

金型温度: 30℃

【0030】[実施例1~4および比較例1~5]外側に熱媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、バドル付き回転軸で構成される2軸式連続混合反応機を用い、バドルを付した2本の回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら、反応機の一端的原料供給口より1,3-ジオキソラン(DO)3.3重量%(対トリオキサン)とメチラール0.05重量%(対トリオキサン)を含有するトリオキサンを連続的に供給した。同時に、上記原料供給口に隣接した注入孔より、触媒として三フッ化ホウ素ガスを反応機に連続的に供給しながら、カチオン塊状重合を連続的に行った。この時、モノマーには精製度合いの異なる水分量が2水準のものをを用いた。また、触媒添加量は15~40ppm(対原料モノマー混合物)の範囲で変化させた(表1参照)。反応機排出口から排出された反応生成物は速やかにスクリーンミル破砕機に通して粉砕後、直ちにトリエチルアミンを0.05重量%含有する80℃の温水中に加え、30分間処理することにより細粒化、触媒失活を行なった。この時、粉砕機中のハンマーの回転速度を60~100rpmの範囲で変化させ、粒径分布を調節した。この後、実施例1および2では粗共重合体のスラリーを遠心分離機に入れて粗共重合体を回収し、次に0.5%のトリエチルアミンと20%のメタノールを含む水溶液に加え、オートクレーブ中、150℃で20分間反応させ、不安定末端の加水分解処理を行なった(この方法を表1では溶液法と記載した)。続いて再び遠心分離により回収、洗浄、乾燥後、Irganox 1010(チバスペシヤリティーケミカル社製)0.2重量%及びメラミン0.1重量%を添加し、

脱揮ベント孔を付した二軸押出機中を用いて安定剤のコンパウンド化を行なった。また、実施例3,4及び比較例1~5では、スラリーを遠心分離して粗共重合体を回収、洗浄、乾燥後、Irganox 1010を0.2重量%、メラミン0.1重量%、及び4%トリエチルアミン水溶液を5重量%添加し、脱揮ベント孔を付した二軸押出機を用いて熔融加水分解を行なった(この方法を表1では熔融押出法と記載した)。結果を表1にまとめて示す。また、図3には上記で得られた共重合体のヘミホルマル基量とホルムアルデヒド発生量の関係を示した。この結果、製造条件によらず、ヘミホルマル基量が4mmol/kg以下であれば、ヒドロキシアлкоキシ基量には関係なく、良好な品質が得られることが確認された。

【0031】[実施例5~7および比較例6~8]実施例1で使用した連続混合反応機を用い、同様のバドル回転条件下に、反応機の一端的原料供給口より、1,3-ジオキソラン3.3重量%(対トリオキサン)、1,4-ブタンジオールホルマル(BuF)5.0重量%(対トリオキサン)、ジエチレングリコールホルマル(DEF)5.0重量%(対トリオキサン)のいずれかとメチラール0.05重量%(対トリオキサン)を含有するトリオキサンを連続的に供給した。同時に、開始剤としてリンモリブデン酸の酢酸ブチル溶液を原料供給口に隣接した注入孔より反応機に連続的に供給しながら、カチオン塊状重合を連続的に行った。この時触媒添加量4ppm又は8ppm(対原料モノマー混合物)で重合を行なった(表2参照)。反応機排出口から排出された反応生成物は速やかにスクリーンミル破砕機に通しながら、アンモニアを0.02重量%含有する60℃の温水中に加えて30分間処理し、粉砕と同時に触媒を失活した。この後、遠心分離、洗浄、乾燥後、得られた粗ポリオキシメチレン共重合体に0.2重量%のIrganox 1010、0.1重量%のメラミン、および4%トリエチルアミン水溶液を5重量%添加し、脱揮ベント孔を付した二軸押出機を用いて熔融加水分解を行なった。結果を表2にまとめて示す。これらの実施例に見られるように、モノマーの種類には依存せず、また、表1との比較から触媒の種類にも依存せず、ヘミホルマル基量が4mmol/kg以下であれば、ヒドロキシアлкоキシ基量には関係なく、良好な品質が得られることが確認された。

【0032】

【表1】

表 1

	試作条件					末端基*		品質特性	
	モノマー中 水分	BF <sub>3</sub>	粉碎後粒径		安定化方法	ヘミホル マール基 量	ヒドロキシ エトキシ基 量	溶融時 ガス発生	金型付着 特性
			<1mm	>2mm					
実施例 1	4ppm	15ppm	60%	3%	溶液法	0.5	6.8	4ppm	—
実施例 2	4ppm	15ppm	36%	12%	溶液法	2.4	6.8	6ppm	—
実施例 3	15ppm	25ppm	65%	3%	溶融押出法	3.6	11.8	7ppm	5
実施例 4	4ppm	15ppm	36%	19%	溶融押出法	3.9	8.5	7ppm	5
比較例 1	15ppm	25ppm	55%	8%	溶融押出法	4.8	11.0	51ppm	4
比較例 2	15ppm	25ppm	50%	12%	溶融押出法	6.4	9.7	87ppm	2
比較例 3	15ppm	25ppm	42%	15%	溶融押出法	6.8	11.4	131ppm	2
比較例 4	15ppm	25ppm	33%	20%	溶融押出法	8.0	11.1	210ppm	1
比較例 5	15ppm	40ppm	32%	22%	溶融押出法	9.5	10.8	348ppm	1

\* mmol/kg.

\*\* 溶液法では金型付着特性を評価できるほどのサンプル量を得るのが困難なため、評価せず。

【0033】

【表 2】

表 2

	試作条件		末端基*			品質指標	
	モノマー	リン酸トリブチル	ヘミホルマール基 量	ヒドロキシアルコキシ基		溶融時 ガス発生	金型付着特性
				構造	量		
実施例 5	DO	4ppm	3.5	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	13.4	8ppm	5
実施例 6	BuF	4ppm	3.9	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O-	12.7	8ppm	5
実施例 7	DEF	4ppm	3.8	HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -	13.6	7ppm	5
比較例 6	DO	8ppm	7.4	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	33.3	25ppm	3
比較例 7	BuF	8ppm	7.7	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O-	28.9	40ppm	3
比較例 8	DEF	8ppm	7.4	HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -	29.1	35ppm	3

\* mmol/kg.

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、安定性に優れ、成形時のホルムアルデヒドガス発生や金型へのパラホルムアルデヒド付着が著しく少ないポリオキシメチレン樹脂を安定して且つ経済的に製造することが可能であり、得られたポリオキシメチレン樹脂は、射出成形、押出成形、ブロー成形、発泡成形等に有利に使用できる。

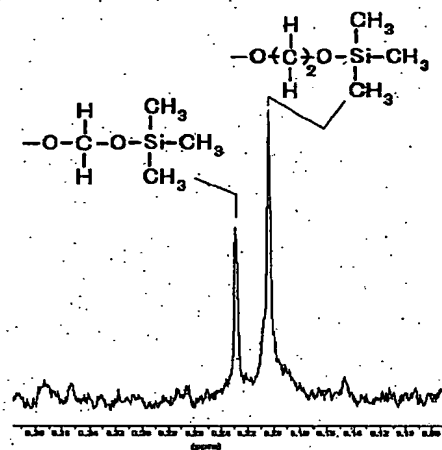
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明における共重合体（実施例 4）のトリメチルシリル化物の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの一部を示す図である。

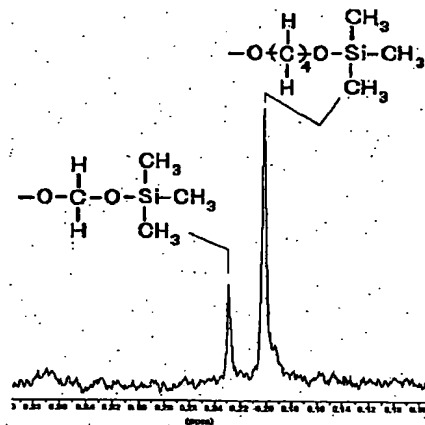
【図 2】本発明における共重合体（実施例 6）のトリメチルシリル化物の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの一部を示す図である。

【図3】表1に示した溶融時ガス発生量をヘミホルマー  
ル基量に対してプロットしたグラフである。

【図1】



【図2】



【図3】

